

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-287251

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)11月27日

G 01 N 27/41

7363-2C
7363-2G

G 01 N 27/46

3 2 5 D
L *

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全8頁)

⑮ 発明の名称 空燃比測定用検出器

⑯ 特 願 平1-107647

⑰ 出 願 平1(1989)4月28日

⑱ 発 明 者 金 丸 昌 敏 茨城県土浦市神立町502番地 株式会社日立製作所機械研
究所内
⑱ 発 明 者 原 田 武 茨城県土浦市神立町502番地 株式会社日立製作所機械研
究所内
⑱ 発 明 者 河 野 頌 臣 茨城県土浦市神立町502番地 株式会社日立製作所機械研
究所内
⑱ 発 明 者 市 川 範 男 茨城県勝田市大字高場2520番地 株式会社日立製作所佐和
工場内
⑲ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地
⑳ 代 理 人 弁理士 小川 勝男 外1名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

空燃比測定用検出器

2. 特許請求の範囲

1. 酸素イオン伝導性金属酸化物からなる固体電解質素子の内外面に多孔質の薄膜状の電極を設け、前記固体電解質素子の外側の電極を多孔質の電気伝導性金属酸化物からなるガス拡散層で覆い、前記の両電極間に一定電圧を印加することにより前記固体電解質素子が置かれる雰囲気中酸素をイオン化し、かつ前記固体電解質素子内部に拡散させ、酸素イオンの流量に対する限界電流値を求めることにより空燃比を測定する空燃比測定用検出器において、少なくとも前記外側の電極の全表面を覆うべきガス拡散層を、多孔質ガラスにより形成したことを特徴とする空燃比測定用検出器。

2. 特許請求の範囲第1項記載のものにおいて、多孔質ガラスの構造は3次元的に連続細孔であることを特徴とする空燃比測定用検出器。

3. 特許請求の範囲第1項および第2項記載のものにおいて、多孔質ガラス層の平均細孔径は20nm~60nm、厚さが120μm以下であることを特徴とする空燃比測定用検出器。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、空燃比測定用検出器に係り、特に、内燃機関の制御に用い、低空燃比(リッチ領域)から高空燃比(リーン領域)までの広範囲にわたる使用に好適な空燃比測定用検出器に関するものである。

(従来の技術)

一般に、空燃比測定用検出器を用いた自動燃焼システムは、排気ガス中の酸素や未燃ガスの濃度を測定することにより燃焼状態を把握し、燃料すなわちガソリンの供給量と空気量を制御する回路に情報をフィードバックし、空気とガソリンとの混合比、すなわち空燃比A/Fを制御するのである。

なお、空気中の酸素がガソリンともつとも燃焼

よく反応する空燃比が理論空燃比($A/P=14.7$)である。

従来、理論空燃比を検出するストイックセンサ、あるいは理論空燃比以上の領域の空燃比を検出するリーンセンサとしては、ガス拡散層がマグネシアスピネル粉末を用いたプラズマ溶射により50~450 μ mの厚さで形成されており、その気孔率は約5~10%、平均細孔径では水銀ポロシメータによる測定で約20nm~50nmの性質を有するものであつた。

自動車の燃焼効率を高めるためには、燃料が多い低空燃比の領域(リッチ領域という)から燃料が比較的少ない高空燃比の領域(リーン領域という)まで幅広い領域にわたって、すなわちワイドレンジに空燃比を制御する必要がある。

ところが、リッチ領域の空燃比を測定するためには、上述した従来のガス拡散層より拡散抵抗を大きくする必要が或る。その理由は、第3図ないし第5図を参照して説明する。

第3図は、排ガスの空燃比とガス成分との関係

を示す図、第4図は、一般的な境界電流式空燃比測定用検出器の原理説明図、第5図は、空燃比と電気特性との関係を示す図である。

第3図に示すように、空燃比が理論空燃比より大きい領域、すなわちリーン領域では、排ガス中の成分はほとんど酸素(O_2)であり、未燃ガスである一酸化炭素(CO)、ヒドロカーボン(HC)、水素(H_2)はきわめて微量である。

この場合、 O_2 は、第4図で示されるように、ガス拡散層3を通過して外側の反応電極2bで燃焼反応によりイオン化し、酸素イオン O^{2-} は固体電解質1を通り大気側へ移動する。この際、ガス拡散層を通過する O_2 を体速させる必要がある。ここで体速とは、ガス拡散層を通過する O_2 の流れにコンダクタンスを与えることを意味する。このガス拡散層3にはある程度の緻密さが要求される。反応電極2bに到達した O_2 は、前述のようにイオン化するが、空燃比によつて排ガス中の酸素濃度が異なるため、出力としては第5図に示すように、それぞれの空燃比 A/P に対応した境界電流

値を有する特性を示す。

第5図では、横軸に電極間電圧 V をとり、縦軸にポンプ電流 I_p (mA)をとつて、それぞれの空燃比 A/P に対応して、ポンプ電流が一定となる実験をもつて限界電流値を示している。

この限界電流値は次の理論式(1)で表わされることが知られている。

$$I_p = \frac{4FS}{RT\delta} - \sum \alpha_i D_i P_i \quad \dots (1)$$

F : ファラデー定数

R : 気体定数

T : ガスの絶対温度

S : ガス拡散層の空孔の等価断面積

δ : ガス拡散層の厚さ

α_i : 変換定数

D_i : 分子の拡散係数

P_i : ガス分圧

この(1)式における各項の値により第5図の限界電流値が定まるのであるが、各定数をまとめて示すと(1)式は(2)式のように表わされる。

$$I_p = C - \sum P_i \quad \dots (2)$$

C : 定数

すなわち、限界電流 I_p は、ガス拡散層の緻密さに相当する空孔の等価断面積 S とガス拡散層厚さ δ によつて決まるものである。

ガス拡散層の厚さ δ が大きいと、限界電流 I_p は低くなるが、あまり大きいと応答性や耐久性に影響するため、ある厚さ以下にしなければならない。そこで、限界電流 I_p はガス拡散層の空孔の等価断面積 S に左右されることとなり、 S が小さいほど、すなわちガス拡散層が緻密であるほど、 I_p は小さくなり、リッチ領域での検出制御に有効となるものである。

リッチ領域では、第3図に示すように排ガス中の酸素濃度は少なく、未燃ガスの CO 、 HC 、 H_2 が多い。したがつて、第4図の中のガス拡散層3にはこれらの未燃ガスが通過し、酸素イオン O^{2-} はリーン領域の場合とは逆に大気側から固体電解質1を通り、外側電極2b上で未燃ガスと反応す

ることとなる。ところが未燃ガス成分 分子の大きさは、酸素分子よりはるかに小さいため、ガス拡散層を通過する量を従来のガス拡散層では体達することができず、リツチ側の制御ができなくなる。すなわち、リツチ側の制御を行うためには、未燃ガスの拡散を体達しうる緻密な細孔を有するガス拡散層が必要となる。

こうした点を考慮し、ガス拡散層をプラズマ溶射法を用いて密度の異なる2層構造とすることが例えば、特開昭53-116898号公報に記載されている。この技術ではプラズマ溶射法で、マグネシアスピネルを第1層は粗に300 μ m、第2層は密に2 μ mの厚さに形成している。

また、プラズマ溶射法以外のガス拡散層形成技術として、例えば特開昭58-19554号公報に記載されている。この技術では、気孔率を5~11%、平均細孔径を500~1000 μ mのセラミックフィルタでガス拡散層を形成している。また、フィルタの肉厚が200~1000 μ mに形成してある。

めになされたもので、最適なガスの拡散機能を有する多孔質ガラスを用いて形成したガス拡散層、より詳しくは酸化シリコン系ガラスを主成分とした骨格を備え、気孔率および平均細孔径の選定が容易で、耐熱性に優れ、かつ、応答性が良く、リーク領域からリツチ領域まで広範囲に適用しうる、生産性の良い空燃比測定用検出器を提供することをその目的とするものである。

(問題を解決するための手段)

上記目的を達成するためには、本発明に係る空燃比測定用検出器の構成は、酸素イオン伝導性金属酸化物からなる固体電解質素子の内外面に多孔質の導電性の電極を設け、前記固体電解質素子の外側の電極を多孔質の電気絶縁性金属酸化物からなるガス拡散層で形成し、前記の両電極間に一定電圧を印加することにより前記固体電解質素子が置かれる雰囲気中の酸素をイオン化し、かつ前記固体電解質素子内部に拡散させ、酸素イオンの流量に対する空燃比測定用検出器において、少なくとも前記外側の電極の全表面を覆うべきガス拡散

(発明が解決しようとする課題)

上記 従来技術は、ガス拡散層の厚さや緻密さと、耐熱性、生産性、あるいは応答性との関係について配慮されておらず、前 記の技術では、外側の層で厚い層が冷熱サイクルによつてクラックを生じるといった問題があった。さらに、プラズマ溶射法を用いているので生産コストが高く、緻密さの制御について配慮されていなかった。

また、後者の技術ではガス拡散層に酸化アルミニウム(アルミナ)もしくは酸化ジルコニウム(ジルコニア)などの導電細孔セラミックフィルタを用いているが、セラミックフィルタの製造の記述があいまいである。さらに固体電解質素子とセラミックフィルタとは個別に製造し、次工程で固体電解質素子に多孔質細孔層を用いて接合されている。これは生産性について配慮されておらず、リーク領域の空燃比を主に制御するものであるため、リツチ領域の空燃比を制御する点で配慮されていない問題点があった。

本発明は、上記従来技術の問題点を解決するた

層を、多孔質ガラスにより形成したものである。

より望ましくは、多孔質ガラスの骨格の成分は酸化シリコンを主成分としたものである。

なお付設すると、上記目的は多孔質ガラス 骨格の成分に酸化シリコン以外の電気絶縁性金属酸化物を少量添加することによつても達成できる。

最適には多孔質ガラスのガス拡散層は平均細孔径が20nmから60nm、厚さが120 μ m以下に形成するとよい。

(作用)

上記のように構成された空燃比測定用検出器においては、プラズマ溶射およびセラミックフィルタを用いず、細孔が均一な多孔質ガラスによりガス拡散層を形成しているため、そのガス拡散層は厚いにもかかわらず気孔率が小さくて十分な拡散体達機能を発揮する。

この層を薄くしたことにより、ガス拡散層全体の厚さが薄くなり、固体電解質素子との熱膨張係数の差による熱ひずみの発生が少なくなり、クラックが発生しにくくなるとともに、応答性、生産

性が向上する。

本発明は前述のように、プラズマ照射およびセラミックフィルタを用いず、多孔質ガラスをガス拡散層に適用したことを特徴としたものであるが、従来技術として多孔質ガラスをガスの分離に用いた例である。

例えば硫酸と工業、5月号(1978)の第103頁に記載されている。これは、硫酸を触媒上で分解した後、多孔質ガラス膜を用いて水を優先的に透過させ、水を製造している。

しかし、上記、水分分離用多孔質ガラス膜は平均細孔径が5~20nmであり、本発明の平均細孔径は20~80nmであることから細孔径が異なる全く別の性質を有するガス拡散層である。両者の違いとしては前者が水分だけを分離するのに対し、後者は酸、水、および一酸化炭素を拡散・透過に用いている。

さらに、前者はガスの分離に適用しているのに対し、後者(本発明)は検出器に適用している。また、従来技術に多孔質ガラスを検出器(センサ

ー)に用いた例はない。

このように空圧比測定用検出器のガス拡散層に細孔が一な連続孔を有する多孔質ガラスを用いた本発明は従来例とは全く異なる独自のものである。

(実施例)

以下、本発明の各実施例を図1、2図および、第6図ないし第8図を参照して説明する。

まず、ガス拡散層に関する一実施例を図6図を参照して説明する。

第6図は、本発明の一実施例に係る空圧比測定用検出器のガス拡散層を示す要部断面図で、この検出器は自動車制御に用いられる。

第6図において、1は、酸、イオン伝導性金属酸化物からなる固体電解質層(以下単に固体電解質という)で、本例では、この固体電解質1は酸化イットリウム(イットリア)を固溶させることにより部分安定化させたジルコニアである。2(2a、2bの総称)は、固体電解質1の内外面に白金メッキされた多孔質の薄板状の反応電極であるから、その説明を省略する。

であるから、その説明を省略する。

第7図の実施例が、第6図の実施例と異なるところは、ガス拡散層3Aの形成状態である。ガス拡散層3Aは、必ずしも固体電解質1の外側の全領域を被覆する必要はなく、少なくとも外側の反応電極2bの全表面を被覆していれば、本発明の目的は達せられる。

上記第6、7図の実施例における多孔質ガラス形成法について具体的に説明する。

最初に多孔質ガラスの原料材である SiO_2 、 B_2O_3 、 Na_2O などを割合し、1200~1400℃の温度で溶解した後、800~1000℃の温度で固体電解質層1にディッピング法を用いて形成し、冷却した。その後、550~700℃の温度で2~48時間熱処理すると分相現象が起り、 SiO_2 を主成分とする相とそれ以外の酸化物すなわち B_2O_3 - Na_2O を主成分とする相とに分層する。上記分相現象には通常、二つの型があり、一方は核生成-成長の経過をとる離相型と主にスピノーデル分相による絡み合い型がある。

ある。外側の反応電極2bは、先の理論式(1)における特性に影響を及ぼす空孔断面積8に関わるため、白金メッキの膜、マスキングにより精度良く形成されている。

3は、外側の反応電極2bを覆うように形成した電気絶縁性金属酸化物からなるガス拡散層、4はリード電極、5は、固体電解質1を加熱するためのヒータである。

より詳しくは、外側の反応電極2bにつながるリード電極4は、同時にマスキングした白金メッキにより形成され、排気ガスとの反応を完全に遮断するため緻密なガラス絶縁層8で覆われている。この外側にガス拡散層3が多孔質ガラスにより形成される。そこで、その多孔質ガラスの材質は酸化シリコンを主成分とした Na_2O - B_2O_3 - SiO_2 系ガラスが好適で、 Al_2O_3 および ZrO_2 などの成分を混入させても良い。

次に、第7図は、本発明の他の実施例に係る空圧比測定用検出器のガス拡散層を示す要部断面図である。図中、第6図と同一符号のものは同等部分

本発明の多孔質ガラスは酸溶ガスなどを拡散・透過しなければならないため、均み合い形状をとることが必要である。この分相を生じさせる際の焼結温度および時間を適定することによって、多孔質ガラスの細孔径を調整することが可能である。

次に、溶出処理として90℃の炭酸に5～50時間保持し、 $B_2O_3-Na_2O$ を主成分とする相を溶出した。これは SiO_2 を主成分とする相は炭酸に不溶性であるのに対し、 $B_2O_3-Na_2O$ を主成分とする相は炭酸に可溶性であるためである。その結果、 SiO_2 を主成分とする相だけが骨格として残り、多孔質ガラスを形成する。

この時、溶出に使用される炭酸としては炭酸のみならず硝酸、塩酸もしくはそれらの混合液を用いても良い。

さらに上記溶出時にゲル状物質が細孔内に残存している場合があるため、洗浄処理を行うことが好ましい。この洗浄処理はアルカリ水溶液を用いて、超音波を用いて振動を与えながら0.5～15

時間行うと良い。

前記、多孔質ガラス形成法の他の形成プロセスとして、多孔質ガラスの原材料を混合、溶解した後、押し電気圧を形成する。次に前記、電気圧に酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテルなどの溶剤を混合し、十分、攪拌させる。こうしてできた分散液に素子にディップングし、自然乾燥させたのち、分相・溶出・洗浄処理を行い、多孔質ガラスを形成した。なお、分散液の造液方法としてはディップング法に限らず、ハケ塗り法、スプレー法、スピンコート法など、種々の方法が用いられる。

さらに、多孔質ガラスの前記原材料の成分は、 $SiO_2-B_2O_3-Na_2O$ が基本組成であるが、その他の成分として、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 P_2O_5 、 TiO_2 、 ZnO 、 CaO 、 Ga_2O_3 などの成分を少量添加しても、均み合い構造の分相が可能で、平均細孔径が20nm～60nmの範囲に入っていればかまわない。

次に、このようにして素子上に形成した本発明

の多孔質ガラスの詳細図を第8図に示す。

固体電解質1上に形成した多孔質ガラスは SiO_2 を主成分とする相10と細孔11が均み合い構造になっている。実際の多孔質ガラスのガス拡散層は3次的な均み合い構造であり、細孔分布は狭く、微細な細孔を有している。

上の実施例のガス拡散層では、従来のプラズマ溶射膜およびセラミックフィルタを多孔質ガラスを用いて形成することにより、コストの低減のみならず、膜厚が薄くなり飽和値に対する耐久性および応答性が向上した。また、特性のばらつきも減減し、歩留りが向上した。

次に、このようなガス拡散層を有する限界電流式空燃比測定用検出器の全体構成および出力特性について第1図および第2図を参照して説明する。

第1図は、本発明の一実施例に係る限界電流式空燃比測定用検出器の縦断面図、第2図は、第1図の検出器によって得られる出力特性図である。

第1図において、固体電解質1は検体5に固定されている。検体5の先には、各実施例で説明し

た知きガス拡散層3を排気ガス中の不純物から保護するための外筒7が備えられており、また、固体電解質1の内部には素子を600～700℃に加熱し素子材質のジルコニアを電解質としめるためのヒータ6が内蔵されている。さらに、内側反応電極2a、外側の反応電極2b、ヒータ6それぞれ電気的信号的取り出しや電圧を印加するためのリード線9a、9b、9cが接続されている。

このようにして製作された限界電流式空燃比測定用検出器を自動車等の排気管に取付け、ヒータ6を通電して素子本体の固体電解質1を約700℃に加熱して素子に電圧を印加していくと、本実施例の空燃比測定用検出器の出力特性は、第2図に実施で示す出力電圧Vのように理論空燃比($A/P=14.7$)よりリッチ領域側までリニア出力として空燃比を検出できることになる。従来の拡散膜での特性は教範で示すようにリッチ領域では $A/P=12$ までの検出しかできず、より燃料濃度の高いリッチ領域では出力が急減するという

不具合のあつたものが大別に改善されている。

これにより運転性に置き換えると、平地での通
走行(40~80km/h)ではリーン領域制御
で経済運転となり、山間道路などの登り坂走行で
はリッチ領域制御で出力が向上し、全体として運
転性が改善されることになる。

また、酸素センサ(ストイックセンサ)で3元
フィードバック制御(排ガス中のCO, HC,
NO制御)を行なっている現行エンジンでは、コ
ールドスタート時や、急加速時には、空燃比A/
Fが9程度までリッチになる場合があるため、本
実施例による空燃比測定用検出器は、リーンバー
ンエンジン(高空燃比、希薄燃焼制御用エンジン)
のみならず、現行のエンジンにおけるワイドレ
ンジ空燃比制御にも使用可能となり、燃費の向上、
運転性の向上、さらには安全性の向上等に有効と
なる波及効果がある。

このように、本発明は、燃料噴射制御に用いる
空燃比測定用の検出器に係り、特に検出素子のガ
ス拡散層に特徴があり、細孔が比較的均一な多孔

質ガラスをガス拡散材として形成したことに発明
のポイントがある。

【発明の効果】

本発明によれば、最適なガスの拡散・検出機構
を有する多孔質ガラス ガス拡散層を備え、耐熱
性に優れ、かつ応答性が良く、リーン領域からリ
ッチ領域まで広範囲に適用しうる、生産性の良い
空燃比測定用検出器を提供することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の一実施例に係る境界電流式
空燃比測定用検出器の縦断面図、第2図は、第1
図の検出器によつて得られる出力特性図、第3図
は、排ガスの空燃比とガス成分との関係を示す圖
面、第4図は、一般的な境界電流式空燃比測定検
出器の原理説明図、第5図は、空燃比と電流特性
との関係を示す圖面、第6図は、本発明の一実施
例に係る空燃比測定用検出器のガス拡散層を示す
要部断面図、第7図は、本発明の他の実施例に係
る空燃比測定用検出器のガス拡散層を示す要部断
面図、第8図は、本発明のガス拡散層の構造を示

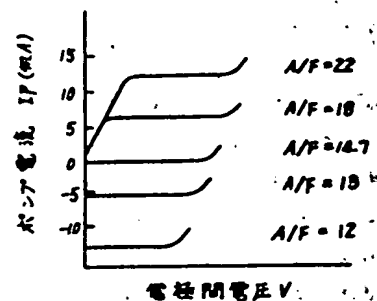
す要部断面図である。

1…固体電解質、2a…内側の反応電極、2b…
外側の反応電極、3, 3A…ガス拡散層、10…
SiO₂を主成分とする相、11…細孔。

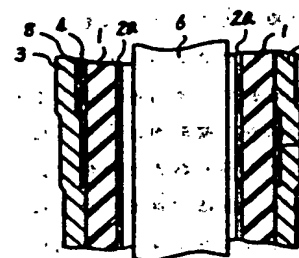
代理人 弁理士 小川勝男

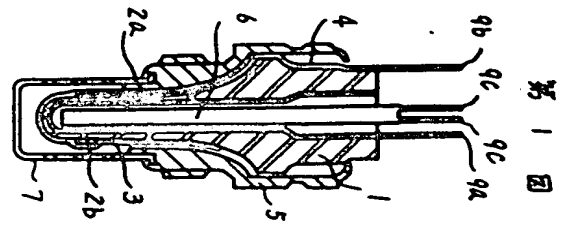


第 5 図



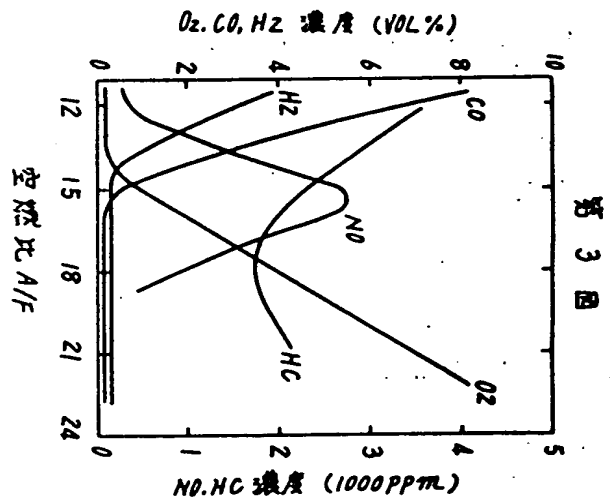
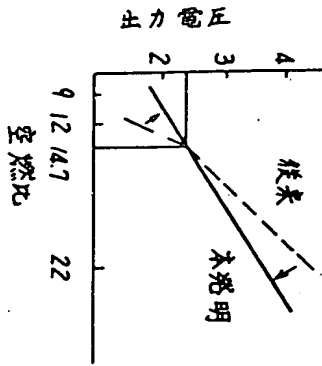
第 6 図





- 1...固体電解質
2A...内側の反応電極
2b...外側の反応電極
3...ガス拡散層

第 2 図



第 4 図

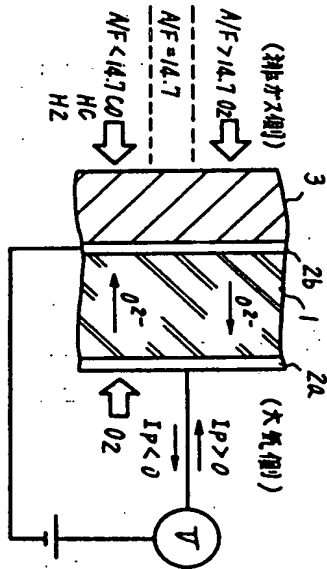


図 7

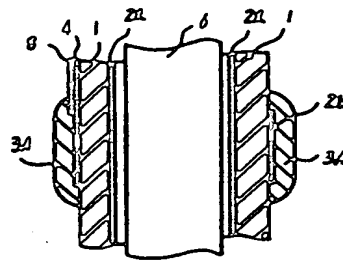
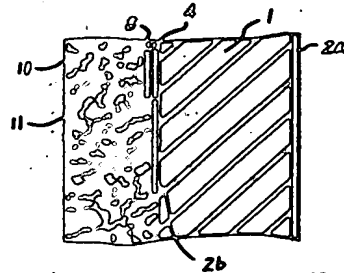


図 8



10 --- 2000 11 --- 1000

第 1 頁の続き

⑤Int. Cl.⁹

// F 02 D 35/00

図別記号

3 6 8 B

庁内登録番号

8109-3C

発明者 上野 定 幸

定 幸

茨城県田市大字高畑2520番地 株式会社日立製作所佐和工場内